

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 20 March 2000 (20.03.00)	
<b>International application No.</b> PCT/JP99/03914	<b>Applicant's or agent's file reference</b> FP-6112PCT
<b>International filing date</b> (day/month/year) 22 July 1999 (22.07.99)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 10 August 1998 (10.08.98)
<b>Applicant</b> MAEDA, Masahiko et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

28 February 2000 (28.02.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	<b>Authorized officer</b> Maria Kirchner Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ASAHINA, Sohta  
NS Building  
2-22, Tanimachi 2-chome  
Chuo-ku, Osaka-shi  
Osaka 540-0012  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 17 September 1999 (17.09.99)	
Applicant's or agent's file reference FP-6112PCT	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP99/03914	International filing date (day/month/year) 22 July 1999 (22.07.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 10 August 1998 (10.08.98)
Applicant DAIKIN INDUSTRIES, LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
10 Augu 1998 (10.08.98)	10/226129	JP,	13 Sept 1999 (13.09.99)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Carlos Naranjo



Telephone No. (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

REC'D 03 OCT 2000

WIPO

PCT

特 許 協 力 条 約

P C T

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 FP-6112PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/03914	国際出願日 (日.月.年) 22.07.99	優先日 (日.月.年) 10.08.98
国際特許分類(IPC) Int. Cl <sup>7</sup> C14C11/00		
出願人(氏名又は名称) ダイキン工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で                      ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 28.02.00	国際予備審査報告を作成した日 13.09.00	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 佐野 健治 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 7722

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-19	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	6-11、14-18	有
	請求の範囲	1-5、12-13、19	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-19	有
	請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

## 請求の範囲1、2

国際調査報告で引用された文献1 (JP, 8-113800, A (デュポン株式会社), 07.05月. 1996 (07.05.96)), 【要約】における【目的】、【構成】) には、汚れ防止機能を有する皮革とするために、皮革にフッ素樹脂を吹き付けることが記載されており、請求の範囲1、2は、この文献1により進歩性を有しない。文献1のフッ素樹脂を含フッ素樹脂に替えることは、当業者が容易になし得ることであり、また、汚れ除去試験、塗膜の密着試験をどのような試験機、薬剤で行うかは、当業者が適宜選択し得ることである。

## 請求の範囲3

請求の範囲3は、文献1により進歩性を有しない。耐寒試験をどのような条件で行うかは、当業者が適宜決定し得ることである。

## 請求の範囲4

請求の範囲4は、文献1により進歩性を有しない。耐屈曲疲労試験をどのような試験機、どのような条件で行うかは、当業者が適宜決定し得ることである。

## 請求の範囲5

請求の範囲5は、文献1により進歩性を有しない。含フッ素樹脂塗膜の塗布量(単位面積当たりの塗布重量)の適正值を決定することは、当業者が適宜行えることである。

## 請求の範囲6

塗装皮革において、硬化反応性基を有する含フッ素樹脂と硬化剤とを含む硬化性含フッ素樹脂塗料の硬化物を皮革の塗膜とすることは、国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

## 請求の範囲7、8

塗装皮革において、硬化反応性基が、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基、加水分解性シリル基、アミド結合、ウレタン結合および尿素結合の少なくとも1種であることは、国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

補充欄（いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること）

第 V 欄の続き

請求の範囲 9

含フッ素樹脂の水酸基価が  $200 \text{ mg KOH/g}$  以下であることは、国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

請求の範囲 10

含フッ素樹脂がクロトリフルオロエチレン単位、テトラフルオロエチレン単位、トリフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位、フッ化ビニリデン単位およびフッ化ビニル単位の少なくとも1種を有する重合体であることは、国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

請求の範囲 11

硬化剤がイソシアネート化合物、アミノ樹脂、酸無水物、ポリシラン化合物、ポリエポキシ化合物またはイソシアネート基含有シラン化合物であることは、国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

請求の範囲 12

文献1には、その【要約】における【構成】に、フッ素樹脂エマルジョンを皮革表面に吹き付けることが記載されており、請求の範囲12は、この文献1により進歩性を有しない。文献1のフッ素樹脂を含フッ素樹脂に替えることは、当業者が容易になし得ることである。

請求の範囲 13

文献1には、その【要約】における【構成】に、サイジング処理を施した後、フッ素樹脂エマルジョンを皮革表面に吹き付けることが記載されており、請求の範囲13は、この文献1により進歩性を有しない。文献1のフッ素樹脂を含フッ素樹脂に替えることは、当業者が容易になし得ることである。

請求の範囲 14、18

下塗り層が、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂またはこれらの2種以上の混合物からなる非フッ素系塗膜であることは、国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

請求の範囲 15、16、17

塗装皮革の製造法において、皮革の表面に硬化性含フッ素樹脂塗料を塗布し硬化させることは、国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

請求の範囲 19

文献1には、【0002】の【従来の技術】に、靴、鞆、袋物、ベルト、衣料、あるいはドレス用やスポーツ用手袋等幅広い分野で使用されていることが記載されており、請求の範囲19は、この文献1により進歩性を有しない。文献1のフッ素樹脂を含フッ素樹脂に替えることは、当業者が容易になし得ることである。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Ret



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>C14C 11/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO00/09762</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 2000年2月24日 (24.02.00)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP99/03914  <b>(22) 国際出願日</b> 1999年7月22日 (22.07.99)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平10/226129      1998年8月10日 (10.08.98)      JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 前田昌彦 (MAEDA, Masahiko) [JP/JP] 上田晶彦 (UEDA, Akihiko) [JP/JP] 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) <b>(74) 代理人</b> 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)		<b>(81) 指定国</b> US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54) Title:    LEATHER COATED WITH FLUORORESIN</b>  <b>(54) 発明の名称</b> 含フッ素樹脂塗装皮革  <b>(57) Abstract</b> A coated leather which is excellent in stain removability and solvent resistance and has cold resistance and flexing fatigue resistance comparable to those of conventional urethane-coated leathers. The leather has a coating film obtained by curing a coating material comprising a fluoro resin having groups capable of undergoing a curing reaction and a hardener, as the outermost layer formed thereover directly or through a primer layer.		

(57)要約

汚れ除去性および耐溶剤性に優れ、しかも従来のウレタン樹脂塗装と同等の耐寒性および耐屈曲疲労性を有する塗装皮革を提供する。硬化反応性基を有する含フッ素樹脂と硬化剤とを含む含フッ素樹脂塗料を硬化して得られる塗膜を下塗り層を介してまたは介さずに皮革の最外層とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
HA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HU	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IN	インド	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベクスタン
CN	中国	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

## 明 細 書

### 含フッ素樹脂塗装皮革

#### 技術分野

本発明は防汚性（汚れ除去性）、耐溶剤性に優れた含フッ素樹脂塗装皮革、製造法および該皮革を用いた皮革製品に関する。

#### 背景技術

皮革の表面仕上げ方法は、原料皮および皮革製品用途などにより多様であり、毛皮、スエードやヌバック等の起毛革および素上げ革の他は、仕上げ加工時に表面に樹脂塗膜が形成されている。この表面樹脂塗膜は皮革の表皮の保護や外観の美化のほか、汚れの浸み込みを防止したり、付着した汗や汚れを拭き取りやすくするために設けられている。

こうした皮革の表面塗膜材料としてはウレタン系樹脂、硝化綿ラッカー、カゼイン等のタンパク質、高級脂肪酸エステルワックスなどの非フッ素系樹脂が使用されている。その中でもウレタン系樹脂が塗膜密着性、柔軟性、透明性、耐屈曲性、耐寒性、耐薬品性、耐熱性、耐摩耗性の点で優れており、多用されている。

しかし、従来の塗膜は親水性または親油性のいずれかであり、前者では泥、しょうゆなどの水性の汚れが、後者では皮脂、口紅、ボールペンなどの油性の汚れが付着しやすく、拭き取りなどによる除去を困難にしている。また、同じ理由で耐溶剤性も充分ではない。

一方、含フッ素樹脂塗膜は撥水撥油性、耐溶剤性に優れているが、一般に柔軟性に劣り、また皮革あるいは下塗り塗膜との密着性に劣るため、高い柔軟性が要求される皮革用の塗膜としては実用的ではないと考えられていた。

本発明の目的は、皮革製品の風合いを活かし、さらに要求される諸機能、たとえば柔軟性、耐寒性、耐屈曲性などを維持したまま、防汚性（汚れ除去性）、耐溶剤性が改善された皮革原反および皮革製品を提供することにある。

本発明者らは従来実用的ではないと考えられていた含フッ素樹脂塗料について検討し、試行錯誤を繰り返した結果、硬化反応性基を有する含フッ素樹脂を用いるときは前記の目的を達成し、従来にない防汚性と耐溶剤性を皮革に付与することができることを見出した。

### 発明の開示

すなわち本発明は、含フッ素樹脂塗膜を最外層に有する皮革であって、汚れ除去試験における J I S L 0 8 0 5 の汚染用グレースケールが 4 級以上でかつ J I S K 6 5 4 7 記載のクロックメータ型摩擦試験機を使用した耐エタノール性試験による含フッ素樹脂塗膜の欠落が 5 0 % 以下である含フッ素樹脂塗装皮革に関する。

本発明の好ましい皮革は、 $-5^{\circ}\text{C}$  で 2 4 時間放置したのち塗装面を外側にして折り畳む耐寒性試験において、含フッ素樹脂塗膜に割れが生じず、また、J I S K 6 5 4 5 記載のフレキシメータを用いて 3 万回屈曲したとき、含フッ素樹脂塗膜に割れが生じない。



含フッ素樹脂塗膜は  $2 \text{ g} / \text{m}^2$  以上の量で存在することが好ましい。

本明細書において用いる各種試験およびその結果はつぎの方法によって行ない、評価した。

#### (1) 汚れ除去試験

白色牛革（下塗り層としてウレタン系樹脂塗膜を  $10 \text{ g} / \text{m}^2$  有する）にスプレーガン（アネスト岩田（株）製の小形スプレーガン W-88）を用いて所定量の被験塗料を塗装し、 $50^\circ\text{C}$  で 2 分間かけて硬化させて塗装皮革を作製する。この塗装皮革に後述する汚れ物質を塗布し、30 分間放置する。ついで後述する市販の汚れ除去剤を綿布に付け、塗装皮革に付着した汚れを 5 回軽く拭き、浮き上がってきた汚れを汚れ除去剤を含まない綿布で充分拭き取り、皮革表面に残った汚れの状態を J I S L 0805 の汚染用グレースケールと対照（目視）する。

J I S L 0805 の汚染用グレースケールは、汚染度が最も大きい「1」から最も小さい「5」までの間を「1-2」、「2」、「2-3」、「3」、「3-4」、「4」および「4-5」に分け、9 段階で評価している。

汚れ物質

#### 汚れの種類

口紅：日本コルマー（株）より入手した「カリフォルニアカラーズ No. 4」

マスタード：キューピー（株）製ホットドック用

ボールペン：三菱鉛筆（株）製の油性ボールペン（黒）  
ソフトステンレス S A - S

#### 汚れ除去剤

洗 浄 剤 : ライオン (株) 製 の 中 性 合 成 洗 剤 「 マ マ ロ ー  
ヤ ル ナ チ ュ ー ル 」 の 3 0 重 量 % 希 釈 水 溶 液

革 用 ク リ ー ナ ー : サ ン エ ッ チ (株) 製 の 「 メ ル シ ー ク  
リ ー ナ ー 」

## ( 2 ) 耐 エ タ ノ ー ル 試 験

濃 紺 色 牛 革 ( 下 塗 り 層 と し て ウ レ タ ン 系 樹 脂 塗 膜 を 2  
0 g / m<sup>2</sup> 有 す る ) に ス プ レ ー ガ ン ( 汚 れ 除 去 試 験 に 用  
い た も の と 同 じ ) を 用 い て 所 定 量 の 被 験 塗 料 を 塗 装 し 、  
5 0 ℃ で 2 分 間 か け て 硬 化 さ せ て 塗 装 皮 革 を 作 製 す る 。  
こ の 塗 装 皮 革 の 塗 装 面 に 7 5 重 量 % エ タ ノ ー ル 水 溶 液 を  
数 滴 載 せ 、 3 分 間 放 置 し た の ち 紙 で 吸 い 取 る 。 直 ち に J  
I S K 6 5 4 7 記 載 の ク ロ ッ ク メ ー タ 型 摩 擦 試 験 機  
を 用 い て 乾 い た 白 綿 布 で エ タ ノ ー ル 液 滴 が 載 っ て い た 皮  
革 表 面 を 5 回 摩 擦 し 、 欠 落 し た 塗 膜 の 面 積 の 割 合 を 目 視  
で 判 定 す る 。

## ( 3 ) 耐 寒 試 験

前 記 汚 れ 除 去 試 験 と 同 様 に し て 作 製 し た 塗 装 白 色 牛 革  
を - 5 ℃ の 冷 蔵 庫 中 に 2 4 時 間 保 持 し た の ち 取 り 出 し 、  
直 ち に 塗 装 面 を 外 側 に し て 折 り 畳 む 。 折 り 畳 ん だ 状 態 で  
赤 色 の 水 性 イ ン ク を 折 り 畳 ん だ 箇 所 に 塗 布 し 直 ち に 軽 く  
拭 き 取 っ た の ち 広 げ 、 塗 膜 割 れ ( 割 れ が あ れ ば 赤 色 の 筋  
と な っ て 現 わ れ る ) の 有 無 を 目 視 で 判 定 す る 。

## ( 4 ) 耐 屈 曲 疲 労 試 験

前 記 汚 れ 除 去 試 験 と 同 様 に し て 作 製 し た 塗 装 白 色 牛 革  
を J I S K 6 5 4 5 記 載 の フ レ キ ソ メ ー タ を 用 い て  
3 万 回 屈 曲 し た の ち 、 屈 曲 部 に 赤 色 の 水 性 イ ン ク を 塗 布  
後 直 ち に 拭 き 取 り 、 塗 膜 の 割 れ ( 割 れ が あ れ ば 赤 色 の 筋  
と な っ て 現 わ れ る ) の 有 無 を 目 視 で 判 定 す る 。

かかる本発明の含フッ素樹脂塗装皮革は、硬化反応性基を有する含フッ素樹脂と硬化剤からなる硬化性含フッ素樹脂塗料を皮革に下塗り層を介してまたは介さずに塗装し硬化させることによって製造できる。

硬化反応性基を有する含フッ素樹脂（以下、「硬化性含フッ素樹脂」という）の硬化反応性基としては、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、メルカプト基、加水分解性シリル基、アミド結合、ウレタン結合および尿素結合の少なくとも1種が好ましく、特に水酸基が好ましい。また、水酸基含有含フッ素樹脂の水酸基価は200 mg KOH / g 以下であるのが好ましい。

硬化性含フッ素樹脂の主鎖を構成する繰返し単位としては、クロロトリフルオロエチレン単位、テトラフルオロエチレン単位、トリフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位、フッ化ビニリデン単位およびフッ化ビニル単位の少なくとも1種を有する重合体が好ましい。

また、用いる硬化剤としては、イソシアネート化合物、アミノ樹脂、酸無水物、ポリシラン化合物、ポリエポキシ化合物またはイソシアネート基含有シラン化合物があげられる。

前記のように、含フッ素樹脂塗膜は下塗り層を介してまたは介さずに皮革表面に形成してよいが、下塗り層を介する場合はアクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂またはこれらの2種以上を下塗り層の材料として用いることが好ましい。

本発明はさらに前記の含フッ素樹脂塗装皮革を有する各種の皮革製品、たとえば車輛や建造物の内装品、家具、靴、鞆類、衣料、皮革小物類などに関する。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明の含フッ素樹脂塗装皮革の最外層を形成している含フッ素樹脂塗膜は、硬化反応性基を有する硬化性含フッ素樹脂と硬化剤とを含む硬化性含フッ素樹脂塗料を塗布し硬化させることによって得られる。

硬化性含フッ素樹脂の硬化反応性基としては前記のとおりに、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基、加水分解性シリル基（たとえばトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基など）、アミド結合、ウレタン結合および尿素結合があげられ、特に樹脂安定性および硬化反応性の点から水酸基が好ましい。水酸基は水酸基価が  $200 \text{ mg KOH/g}$  以下となるように導入するのが塗装皮革の風合いや耐屈曲性の点から好ましい。

具体的には、たとえば特公昭 60-21686 号、特開平 3-121107 号、特開平 4-279612 号、特開平 4-28707 号、特開平 2-232221 号などに記載されている硬化性含フッ素樹脂があげられる。分子量としては数平均分子量（GPC による）が 1,000～500,000、特に 1,500～100,000 であるのが、硬化性、塗装作業性の点から好ましい。

クロロトリフルオロエチレン（CTFE）単位、テトラフルオロエチレン（TFE）単位、トリフルオロエチレン（TrFE）単位、ヘキサフルオロプロピレン（H

F P) 単位、フッ化ビニリデン (V D F) 単位またはフッ化ビニル (V F) 単位を好ましくは 20 モル % 以上含むものがあげられ、特に耐汚染性および溶剤への溶解性の点から 20 ~ 60 モル % 含むものが好ましい。

市販品としては、たとえば有機溶剤型の含フッ素樹脂塗料であるダイキン工業 (株) 製のゼッフル G K (商品名) シリーズ、旭硝子 (株) 製のルミフロン (商品名) シリーズ、セントラル硝子 (株) 製のセフラルコート (商品名) シリーズ、大日本インキ化学工業 (株) 製のフルオネート (商品名) シリーズ、東亜合成 (株) 製のザフロン (商品名) シリーズなどが使用可能である。

また、硬化性含フッ素樹脂は他の樹脂とブレンドしてもよく、たとえばスチレン系樹脂、(メタ) アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキッド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ポリイソシアネート系樹脂、エポキシ系樹脂、塩化ビニル系樹脂 (たとえば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体など)、ケトン樹脂、石油樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン類の塩素化物、シリカゲルやケイ酸などの無機系樹脂、前記本発明の硬化性含フッ素樹脂以外の各種フッ素樹脂 (たとえばテトラフルオロエチレンやクロロトリフルオロエチレンの単独重合体またはこれらと他の単量体との共重合体など) などの 1 種または 2 種以上とブレンドできるが、これらのみに限定されるものではない。

本発明に用いる硬化性含フッ素樹脂塗料のもう一方の成分である硬化剤は、前記硬化反応性基と反応して含フッ素樹脂を硬化させるものであればよく、たとえばイソシアネート化合物やアミノ樹脂類、酸無水物類、ポリシ

ラン化合物、ポリエポキシ化合物、イソシアネート基含有シラン化合物などが通常用いられる。

前記イソシアネート化合物の具体例としては、たとえば2, 4-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、n-ペンタン-1, 4-ジイソシアネート、これらの三量体、これらのアダクト体やビュウレット体、これらの重合体で2個以上のイソシアネート基を有するもの、さらにブロック化されたイソシアネート類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

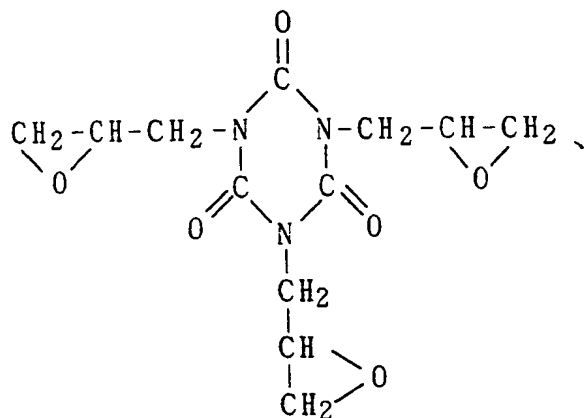
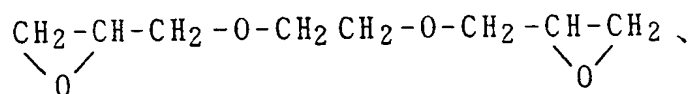
前記アミノ樹脂類の具体例としては、たとえば尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、グリコールウリル樹脂のほか、メラミンをメチロール化したメチロール化メラミン樹脂、メチロール化メラミンをメタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール類でエーテル化したアルキルエーテル化メラミン樹脂などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

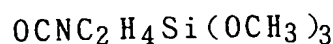
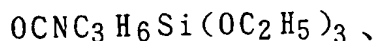
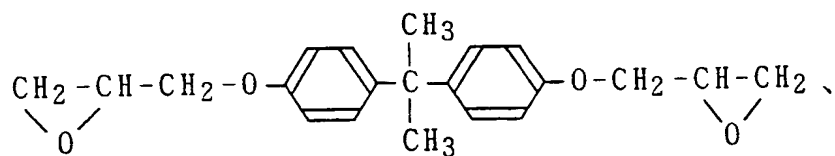
酸無水物類の具体例としては、たとえば無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

ポリシラン化合物としては、ケイ素原子に直接結合した加水分解性基およびSiOH基から選ばれる2個以上の基を有する化合物またはそれらの縮合物であり、たとえば特開平2-232250号公報、特開平2-232

251号公報などに記載されているものを使用できる。具体例としてはジメチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジプロポキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン、ジフェニルエトキシシラン、ジエチルジシラノール、ジヘキシルジシラノールメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ヘキシルトリアセトキシシラン、メチルトリシラノール、フェニルトリシラノール、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラアセトキシシラン、ジイソプロポキシジバレロキシシラン、テトラシラノールなどがあげられる。

ポリエポキシ化合物やイソシアネート基含有シラン化合物としては、たとえば特開平2-232250号公報、特開平2-232251号公報などに記載されているものを使用できる。好適な例としては、たとえば





などがあげられる。

硬化剤の配合量は、前記硬化性含フッ素樹脂中の硬化反応性基 1 当量に対して 0.1 ～ 5 当量、好ましくは 0.5 ～ 1.5 当量である。塗膜は通常 0 ～ 200℃ で数秒間ないし 10 日間程度で硬化させることができる。

本発明で用いる塗料には、さらに各種の添加剤を配合することができる。添加剤としては、通常の硬化促進剤、顔料、顔料分散剤、染料、レベリング剤、消泡剤、ゲル化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤、増粘剤などがあげられる。

硬化促進剤としては、たとえば有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、飽和または不飽和の多価カルボン酸またはその酸無水物、有機チタネート化合物、アミン系化合物、オクチル酸鉛などがあげられる。

硬化促進剤は 1 種を用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

硬化促進剤の配合割合は含フッ素樹脂 100 重量部に対して  $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2}$  重量部程度が好ましく、 $5.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$  重量部程度が



さらに好ましい。

顔料の具体例としては、たとえば酸化チタン、炭酸カルシウムもしくはカーボンプラックなどの無機顔料；フタロシアニン系、キナクリドン系もしくはアゾ系などの有機顔料などがあげられるが、これらのみに限定されるものではない。顔料の添加量は通常含フッ素樹脂に対して約200重量%までである。

本発明において塗料は、有機溶剤型塗料、水分散型塗料、非水分散型ディスパージョンなどの態様に調製できるが、染料の保存安定性および硬化反応性の点から有機溶剤型塗料が好ましい。

有機溶剤型塗料とする場合の溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸セロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；プロピレングリコールメチルエーテルなどのアルコール類；ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素類；これらの混合溶媒などがあげられる。樹脂濃度は1～95重量%、好ましくは5～70重量%である。

本発明の含フッ素樹脂塗装皮革は、前記の硬化性含フッ素樹脂塗料を皮革に直接または下塗り層を介して塗装して硬化させることによって得られる。

用いる下塗り層としては従来皮革用の下塗り層として

用いられているものが使用でき、たとえばアクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂またはこれらの2種以上の混合物からなる塗料を塗装することによって形成する。下塗り層を形成することにより平滑性、外観の均一性が向上する。特に好ましい下塗り用の塗料はウレタン系樹脂またはアクリル系樹脂である。下塗り層の塗膜量は用途、原料皮の種類、皮革の表面状態などによって $1 \sim 100 \text{ g/m}^2$ の範囲で適宜選定すればよい。

本発明の塗装皮革の最外層を形成する含フッ素硬化塗膜の塗膜量は、用途、原料皮の種類、皮革の表面状態などによって塗布量（固形分）として $2 \text{ g/m}^2$ 以上適宜選定すればよい。

塗装方法は、前記の膜厚を与える方法であれば特に制限されず、たとえばスプレー塗装、刷毛塗り、カーテン塗装、ロール塗装などが採用できる。

塗膜の硬化方法は、硬化剤や硬化促進剤の種類、塗装量、皮革の用途などによって異なるが、たとえば（1）室温で5日間放置する方法、（2） $50^\circ\text{C}$ 熱風乾燥機内に2分間放置する方法、（3）赤外線加熱機により10秒間加熱する方法などが例示できる。

被塗装物である皮革は由来動物、加工方法、使用目的などに限定されず、種々の皮革が使用できる。皮革としては、たとえば由来動物では牛、羊、山羊、豚、馬、カンガルー、鹿など、また表面状態では銀付き革、銀磨り仕上げ革、ガラス張り革、型押し革、シュリンク革、エ

ナメル革などが例示できる。

本発明における含フッ素硬化塗膜は透明性に優れたものであり皮革に直接塗装した場合または透明な下塗り層を介して塗装した場合、皮革の表面模様を活かすことができる。また、下塗り層に顔料を配合して下塗り層を着色した場合、あるいは硬化性含フッ素樹脂塗料に顔料を配合して着色した場合、顔料の色合いを彩やかに映し出すことができる。このように本発明の含フッ素樹脂塗装皮革は、防汚性や耐溶剤性、耐寒性、耐屈曲疲労性に優れるだけでなく意匠性にも優れている。

したがって、本発明の含フッ素樹脂塗装皮革は各種の皮革製品に加工できる。

たとえば建造物の内装品；自動車のシート、ヘッドレスト、アームレスト、ステアリング、ドア内張り、天井内張り、航空機のシート、機内内張り、鉄道車両のシート、船舶のシートなどの車輛の内装品；ソファ、リビングチェア、ダイニングチェア、テーブルなどの皮革家具；ブーツ、パンプス、紳士ビジネスシューズ、スポーツシューズ、安全靴などの革靴；ランドセル、ハンドバッグ、ショルダーバッグ、ポーチ、ポストンバッグ、リュックサックなどの皮革鞆類；スカート、コート、パンツ、ジャケット、ライダーズーツ、スキーウェア、手袋、帽子などの皮革衣料；財布、ベルト、時計バンド、手帳、馬具、ブックカバーなどの皮革小物類；および手芸用原反などに加工できる。なお、皮革製品の作製は、本発明の塗装皮革を裁断縫製してもよいし、皮革製品の形にしたのち塗装してもよい。

つぎに本発明の含フッ素樹脂塗装皮革を実施例に基づ

いて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限られるものではない。なお、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」である。

#### 実施例 1

白色牛革（クロムなめしステア銀付き革）に市販の皮革下塗り用ウレタン系樹脂塗料をスプレーガンにより塗装し、 $10\text{ g/m}^2$ の塗膜量の下塗り層を形成した。別途、ゼッフル GK 500（ダイキン工業（株）製の水酸基を硬化反応性基とする TFE 系樹脂塗料：樹脂固形分の水酸基価  $60\text{ mg KOH/g}$ 、酸価  $0\text{ mg KOH/g}$ ）100部にコロネート HX（日本ポリウレタン工業（株）製のヘキサメチレンジイソシアネート系硬化剤）11部（ $\text{NCO/OH} = 1$ ）を配合し、酢酸ブチル 400部に分散させて硬化性含フッ素樹脂塗料を調製した。

この塗料を白色牛革の下塗り層上にスプレーガンにより塗装し、 $50^\circ\text{C}$ で2分間硬化させて塗膜量2および $10\text{ g/m}^2$ （固形分）の含フッ素樹脂塗膜を最外層に有する本発明の含フッ素樹脂塗装皮革を作製した。

得られた含フッ素樹脂塗装白色皮革について、前記の汚れ除去試験、耐寒試験および耐屈曲疲労試験を行なった。結果を表1に示す。

また、皮革として濃紺色牛革（クロムなめしステア銀付き革：下塗り層としてウレタン系樹脂塗膜を $10\text{ g/m}^2$ 有する）を用いたほかは前記白色牛革の塗装と同様にして本発明の含フッ素樹脂塗装皮革を得た。

この含フッ素樹脂塗装濃紺色皮革を用いて前記耐エタノール試験を行なった。結果を表1に示す。

#### 実施例 2 ～ 13

硬化性含フッ素樹脂と硬化剤を表 2 に示す樹脂に代え  $\text{NCO} / \text{OH} = 1$  で配合したほかは実施例 1 と同様にして含フッ素樹脂塗装白色牛革および含フッ素樹脂塗装濃紺色牛革を作製し、汚れ除去試験、耐寒試験、耐屈曲疲労試験および耐エタノール試験に供した。結果を表 2 に示す。

なお、用いた樹脂はつぎのものである。

ゼッフル GK-510 : ダイキン工業 (株) 製の水酸基含有 TFE 系樹脂塗料。樹脂固形分の水酸基価  $60 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 、酸価  $9 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 。

ゼッフル GK-550 : ダイキン工業 (株) 製の水酸基含有 TFE 系樹脂塗料。樹脂固形分の水酸基価  $95 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 、酸価  $0 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 。

ルミフロン LF-200 : 旭硝子 (株) 製の水酸基含有 CTFE 系樹脂塗料。樹脂固形分の水酸基価  $53 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 、酸価  $0 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 。

タケネート D-177N : 武田薬品工業 (株) 製のヘキサメチレンジイソシアネート系硬化剤。

コロネート 2094 : 日本ポリウレタン工業 (株) 製のヘキサメチレンジイソシアネート系硬化剤。

#### 比較例 1

実施例 1 において含フッ素樹脂塗料に代えて非フッ素系の市販皮革仕上げ用ウレタン樹脂塗料を用いたほかは同様にして比較用のウレタン樹脂塗装白色牛革およびウレタン樹脂塗装濃紺色牛革を作製し、汚れ除去試験、耐寒試験、耐屈曲疲労試験および耐エタノール試験を行なった。結果を表 1 に示す。

#### 比較例 2、3

硬化性含フッ素樹脂と硬化剤およびその配合比と塗布量を表 2 に示すように変えたほかは実施例 1 と同様にして含フッ素樹脂塗装白色牛革および含フッ素樹脂塗装濃紺色牛革を作製し試験を行なった。結果を表 2 に示す。

表 1

最外層用の塗料		実施例 1		比較例 1	
		含フッ素樹脂 (ゼッフル GK-500) 硬化剤 (コロネート HX)		市販皮革仕上げ用 ウレタン樹脂塗料	
塗布量 (g/m <sup>2</sup> 固形分)		2	10	2	10
汚 れ 除 去 試 験	口紅/洗浄剤	4-5	5	3-4	3-4
	口紅/革用クリーナー	4-5	5	3	3-4
	マスタード/洗浄剤	4	5	3-4	3-4
	マスタード/革用クリーナー	4-5	5	3-4	3-4
	ボールペン/洗浄剤	4	4	3	3
	ボールペン/革用クリーナー	5	5	3-4	3-4
耐エタノール試験 (塗膜の欠落割合%)		50	0	100	90
耐寒試験 (塗膜の割れ)		なし	なし	なし	なし
耐屈曲疲労試験 (塗膜の割れ)		なし	なし	なし	なし



表 1、2 から明らかなように本発明の含フッ素樹脂塗装皮革では各種汚れに対し汚れ除去性が向上している。

また、耐寒性、耐屈曲性を維持し、耐溶剤性も改善されている。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、塗装皮革の最外層を硬化性の含フッ素樹脂で形成することで、汚れ除去性および耐溶剤（エタノール）性が向上し、含フッ素樹脂の使用で懸念される耐寒性および耐屈曲疲労性も従来のウレタン樹脂塗装のレベルを維持することができる。



## 請求の範囲

1. 含フッ素樹脂塗膜を最外層に有する皮革であって、汚れ除去試験における J I S L 0 8 0 5 の汚染用グレースケールが 4 級以上でかつ J I S K 6 5 4 7 記載のクロックメータ型摩擦試験機を使用した耐エタノール試験による含フッ素樹脂塗膜の欠落が 5 0 % 以下である含フッ素樹脂塗装皮革。
2. 前記汚れ除去試験が、汚れとして口紅を用い、汚れ放置時間を 3 0 分間とし、汚れ除去剤として中性洗剤を用いて行なう請求の範囲第 1 項記載の含フッ素樹脂塗装皮革。
3. - 5 ℃で 2 4 時間放置したのち塗装面を外側にして折り畳む耐寒試験において、含フッ素樹脂塗膜に割れが生じない請求の範囲第 1 項記載の含フッ素樹脂塗装皮革。
4. J I S K 6 5 4 5 記載のフレキシメータを用いて 3 万回屈曲する耐屈曲疲労試験において、含フッ素樹脂塗膜に割れが生じない請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革。
5. 含フッ素樹脂塗膜が  $2 \text{ g} / \text{m}^2$  以上存在する請求の範囲第 1 項～第 4 項のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革。
6. 含フッ素樹脂塗膜が、硬化反応性基を有する含フッ素樹脂と硬化剤とを含む硬化性含フッ素樹脂塗料の硬化物である請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革。
7. 硬化反応性基が、水酸基、アミノ基、エポキシ基、

- カルボキシル基、メルカプト基、加水分解性シリル基、アミド結合、ウレタン結合および尿素結合の少なくとも1種である請求の範囲第6項記載の含フッ素樹脂塗装皮革。
8. 硬化反応性基が水酸基である請求の範囲第6項記載の含フッ素樹脂塗装皮革。
  9. 水酸基を有する含フッ素樹脂の水酸基価が200 mg KOH / g 以下である請求の範囲第8項記載の含フッ素樹脂塗装皮革。
  10. 含フッ素樹脂がクロロトリフルオロエチレン単位、テトラフルオロエチレン単位、トリフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位、フッ化ビニリデン単位およびフッ化ビニル単位の少なくとも1種を有する重合体である請求の範囲第6項～第9項のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革。
  11. 硬化剤がイソシアネート化合物、アミノ樹脂、酸無水物、ポリシラン化合物、ポリエポキシ化合物またはイソシアネート基含有シラン化合物である請求の範囲第6項～第10項のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革。
  12. 皮革に直接含フッ素樹脂塗膜が形成されている請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革。
  13. 皮革と含フッ素樹脂塗膜の間に下塗り層が形成されている請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革。
  14. 下塗り層が、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエ

ン系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂またはこれらの2種以上の混合物からなる非フッ素系塗膜である請求の範囲第13項記載の含フッ素樹脂塗装皮革。

15. 皮革の表面に下塗り層を介してまたは介さずに請求の範囲第6項～第11項のいずれかに記載の硬化性含フッ素樹脂塗料を塗布し硬化させることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革の製造法。
16. 下塗り層を介さずに皮革に直接硬化性含フッ素樹脂塗料を塗布する請求の範囲第15項記載の製造法。
17. 皮革表面に下塗り層を形成したのち硬化性含フッ素樹脂塗料を塗布する請求の範囲第15項記載の製造法。
18. 下塗り層塗膜が請求の範囲第14項記載の非フッ素系塗膜である請求の範囲第17項記載の製造法。
19. 建造物の内装品、車両の内装品、家具、靴、鞆類、衣料および皮革小物類に用いる請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03914

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C14C11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C14C9/00-11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-113800, A (Du Pont K.K.), 7 May, 1996 (07. 05. 96), Refer to page 1, abstract, object, constitution ; page 3, Par. Nos. [0011], [0012] (Family: none)	1-4, 12-14
A	JP, 8-113800, A (Du Pont K.K.), 7 May, 1996 (07. 05. 96) (Family: none)	5-11, 15-18
A	JP, 3-174418, A (Bayer AG.), 29 July, 1991 (29. 07. 91) & DE, 3935859, A1 & EP, 424765, A2 & US, 5093398, A & EP, 424765, B1	1-19
A	JP, 3-218349, A (Atochem), 25 September, 1991 (25. 09. 91) & FI, 905431, A0 & NO, 904780, A0 & FR, 2653772, A1 & AU, 6579590, A1 & KR, 9307500, B1 & EP, 426530, B1 & AT, 107668, E & DE, 69010145, C0 & ES, 2055885, T3	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
19 October, 1999 (19. 10. 99)

Date of mailing of the international search report  
26 October, 1999 (26. 10. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03914

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 48-23901, A (Bayer AG.), 28 March, 1973 (28. 03. 73) (Family: none)	1-19
Y	JP, 8-113800, A (Du Pont K.K.), 7 May, 1996 (07. 05. 96), Refer to page 2, Par. No. [0002], "Prior Art" (Family: none)	19

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/03914

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C14C11/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C14C9/00-11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 8-113800, A (デュポン株式会社) 07.05月. 1996 (07.05.96) p. 1の【要約】における【目的】【構成】および p. 3の【0011】【0012】を参照 (ファミリーなし)	1-4, 12-14
A	J P, 8-113800, A (デュポン株式会社) 07.05月. 1996 (07.05.96) (ファミリーなし)	5-11, 15-18
A	J P, 3-174418, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフ) 29.07月. 1991 (29.07.91) &DE, 3935859, A1&EP, 424765, A2 &US, 5093398, A&EP, 424765, B1	1-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.10.99

国際調査報告の発送日

26.10.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐野 健治

4 S

7722

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 3-218349, A (アトケム) 25. 09月. 1991 (25. 09. 91) &FI, 905431, A0&NO, 904780, A0 &FR, 2653772, A1&AU, 6579590, A1 &KR, 9307500, B1&EP, 426530, B1 &AT, 107668, E&DE, 69010145, C0 &ES, 2055885, T3	1-19
A	JP, 48-23901, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 28. 03月. 1973 (28. 03. 73) (ファミリーなし)	1-19
Y	JP, 8-113800, A (デュポン株式会社) 07. 05月. 1996 (07. 05. 96) p. 2の【0002】【従来の技術】を参照 (ファミリーなし)	19



EP

US

PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 FP-6112PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/03914	国際出願日 (日.月.年) 22.07.99	優先日 (日.月.年) 10.08.98
出願人(氏名又は名称) ダイキン工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は

☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は

☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>°</sup> C14C11/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>°</sup> C14C9/00-11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y ✓	J P, 8-113800, A (デュポン株式会社) 07.05月. 1996 (07.05.96) p. 1の【要約】における【目的】、【構成】および p. 3の【0011】、【0012】を参照 (ファミリーなし)	1-4、 12-14
A ✓	J P, 8-113800, A (デュポン株式会社) 07.05月. 1996 (07.05.96) (ファミリーなし)	5-11、 15-18
A ✓	J P, 3-174418, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフ ト) 29.07月. 1991 (29.07.91) & DE, 3935859, A1 & EP, 424765, A2 & US, 5093398, A & EP, 424765, B1	1-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.10.99

国際調査報告の発送日

26.10.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐野 健治

4 S

7722

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A ✓	JP, 3-218349, A (アトケム) 25. 09月. 1991 (25. 09. 91) &FI, 905431, A0&NO, 904780, A0 &FR, 2653772, A1&AU, 6579590, A1 &KR, 9307500, B1&EP, 426530, B1 &AT, 107668, E&DE, 69010145, C0 &ES, 2055885, T3	1-19
A ✓	JP, 48-23901, A (バイエル・アクチェンゲゼルシャフ ト) 28. 03月. 1973 (28. 03. 73) (ファミリー なし)	1-19
Y ✓	JP, 8-113800, A (デュポン株式会社) 07. 05月. 1996 (07. 05. 96) p. 2の【0002】【従来の技術】を参照 (ファミリーなし)	19

**IS PAGE BLANK (USPTO)**